

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/066609 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 277/56, A01N 43/78, C07F 5/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00588

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 2003 (22.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 04 390.6 4. Februar 2002 (04.02.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DUNKEL, Ralf [DE/DE]; Krischerstr. 22, 40789 Monheim (DE). ELBE, Hans-Ludwig [DE/DE]; Dasnöckel 59, 42329 Wuppertal (DE). RIECK, Heiko [DE/FR]; 9, rue Claude Monet, F-69110 Ste. Foy-lès-Lyon (FR). KUCK, Karl-Heinz [DE/DE]; Pastor-Löh-Str. 30 a, 40764 Langenfeld (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, 56566 Neuwied (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 48, 42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT; Legal and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW. ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

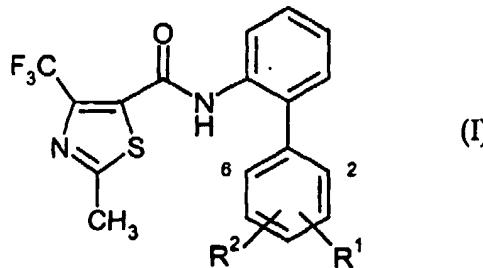
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW. ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DISUBSTITUTED THIAZOLYL CARBOXANILIDES AND THEIR USE AS MICROBICIDES

(54) Bezeichnung: DISUBSTITUIERTE THIAZOLYLCARBOXANILIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS MIKROBIZIDE

WO 03/066609 A1



(57) Abstract: The invention relates to the novel thiazolyl carboxanilides of formula (I), wherein R¹ and R² are defined as in the description. The invention also relates to several methods for producing said substances and the use thereof in controlling undesired microorganisms as well as to novel intermediates and their production.

(57) Zusammenfassung: Neue Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R¹ und R² die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zum Herstellen dieser Stoffe und deren Verwendung zum Bekämpfen von unerwünschten Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.



- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

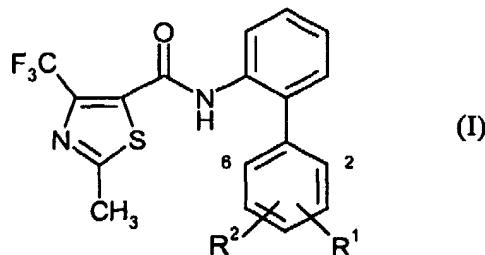
- *mit internationalem Recherchenbericht*

DISUBSTITUIERTE THIAZOLYLCARBOXANILIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS MIKROBIZIDE

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiazolylcarboxanilide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen im Pflanzenschutz und Materialschutz.

10 Es ist bereits bekannt geworden, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche z.B. EP 0 545 099). Die Wirksamkeit der dort beschriebenen Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

Es wurden nun neue Thiazolylcarboxanilide der Formel (I)



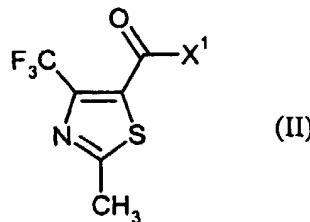
15 in welcher

20 R¹ und R² unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

25 R¹ und R² außerdem, wenn sie in ortho-Position zueinander stehen, gemeinsam für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Alkenylen stehen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) erhält, indem man

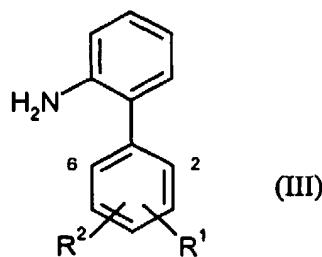
a) Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



5 in welcher

X¹ für Halogen steht,

mit Anilinderivaten der Formel (III)



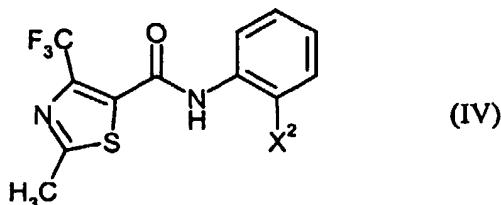
10 in welcher

R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

15

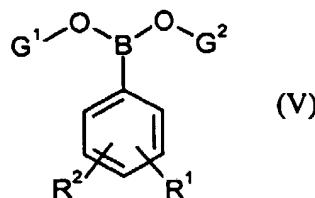
b) Halogenthiazolcarboxanilide der Formel (IV)



in welcher

X² für Brom oder Iod steht,

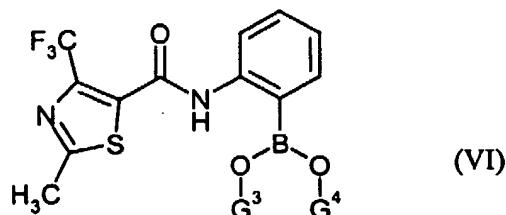
mit Boronsäurederivaten der Formel (V)



5 in welcher
 R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 G¹ und G² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen
 stehen,

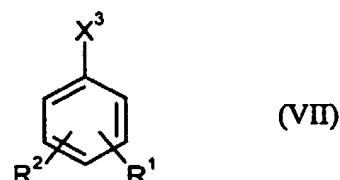
10 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
 bindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels um-
 setzt, oder

c) Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



15 in welcher
 G³ und G⁴ jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen
 stehen,

mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)



20 in welcher
 R¹ und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X³ für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

5 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

10 Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.

15 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlichen, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

20 Die erfindungsgemäßen Thiazolylcarboxanilide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

25 Bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R¹ und R² unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Cyclopropyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Tri- fluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio stehen,

30 R¹ und R² außerdem, wenn sie in ortho-Position zueinander stehen, gemeinsam für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Butadienylen stehen.

Besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen.

5 Besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher wenigstens einer der Reste R^1 und R^2 für Iod steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R^1 für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor oder Chlor steht.

10 Ganz besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R^2 für Fluor, Chlor, Brom oder Iod steht.

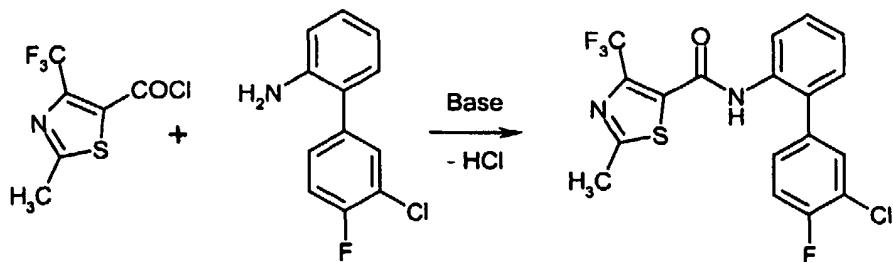
Ganz besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R^1 für Fluor und R^2 für Chlor steht.

15 Ganz besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R^1 für Fluor und R^2 für Fluor steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R^1 für Methyl oder Trifluormethyl steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Thiazolylcarboxanilide der Formel (I), in welcher R^2 für Methyl oder Trifluormethyl steht.

25 Verwendet man 2-Methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid und 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe sowie ein Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens a) durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Thiazolcarbonsäurehalogenide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) steht X¹ bevorzugt für Chlor.

5

Die Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vergleiche z.B. EP 0 276 177).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe benötigten Aniline sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen R¹ und R² bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

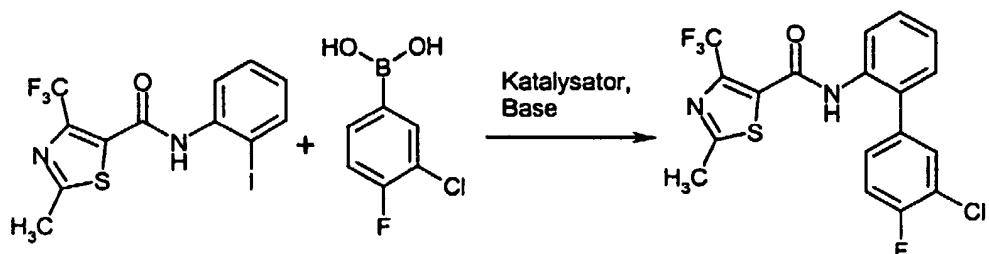
15

Die Anilin-Derivate der Formel (III) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. z.B. Bull. Korean Chem. Soc. 2000, 21, 165-166; Chem. Pharm. Bull. 1992, 40, 240-4; JP 09132567).

20

Verwendet man *N*-(2-Iodphenyl)-2-methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid und 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens b) kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

- 7 -

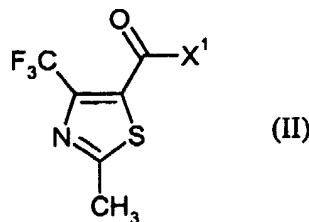


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenthiazolcarboxanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht X^2 bevorzugt für Brom oder Iod.

5

Die Halogenthiazolcarboxanilide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

10 d) Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher

X^1 für Halogen steht,

15 mit 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren a) beschrieben worden.

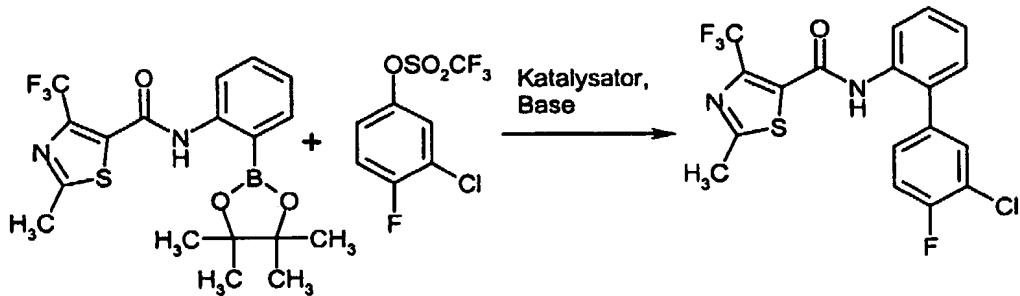
20

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Stoffe 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin sind bekannte Synthesekomplexe.

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäuren sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) stehen R¹ und R² bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für R¹ und R² angegeben wurden. G¹ und G² stehen bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Boronsäuren der Formel (V) sind bekannte Synthesechemikalien. Sie können auch unmittelbar vor der Reaktion direkt aus Halogenbenzolderivaten und Boronsäureestern hergestellt und ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt werden (siehe auch die Herstellungsbeispiele).

Verwendet man 2-Methyl-N-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid und 3-Chlor-4-fluorphenyltrifluormethansulfonsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und eine Base, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens c) kann durch folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht werden:

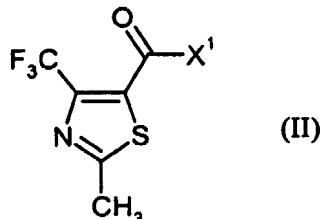


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) stehen G³ und G⁴ bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten, indem man

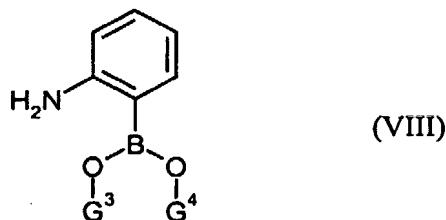
e) Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher

X¹ für Halogen steht,

mit Anilinboronsäurederivaten der Formel (VIII)



in welcher

G³ und G⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in

15 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren a) beschrieben worden.

20

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) stehen G³ und G⁴ bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate der Formel (VIII) sind bekannte Synthesekemikalien.

5

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenbenzolderivate sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) stehen R¹ und R² bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt für R¹ und R² angegeben wurden. X³ steht bevorzugt für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens a), d) und e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

25

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), d) und e) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat,

Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Caesiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, 5 Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), d) und e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen 10 arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 110°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Thiazolcarbonsäurehalogenides der 15 Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinderivat der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (III) setzt man pro Mol des Thiazolcarbonsäurehalogenides der 20 Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an o-Brom- oder o-Iodanilin ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Thiazolcarbonsäurehalogenides der 25 Formel (II) im allgemeinen 0,2 bis 5 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2 Mol an Anilinboronsäurederivat der Formel (VIII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren b) und 30 c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol,

Toluol, Xylool oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, 5 N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, 10 Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens b) und c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen 15 von 20°C bis 110°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren b) und c) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen an-organischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, 20 fluoride, phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluaorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbo-25 nat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributyl-amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Di-30 azabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

30

Die erfindungsgemäßen Verfahren b) und c) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes,

durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid) infrage.

5 Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie beispielsweise Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(Di-tert-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-tolyl)-phosphan, 10 Natrium-3-(Diphenylphosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit 15 getrennt zur Reaktion zugibt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenthiazolcarboxanilids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäure 20 der Formel (V) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an 25 Halogenbenzolderivat der Formel (VII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), b), c) und d) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten. 30

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

5 Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

10 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

15 Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;
Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;
20 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder
Pseudoperonospora cubensis;
Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;
Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;
25 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;
Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;
Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*
30 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*
(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

5 Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

10 Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

20 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, daß die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

25 Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schadorganismen zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

30

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

15 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden 20 erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und 25 Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

30 Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

5

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

10

15

20

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

25

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie *Alternaria tenuis*,

Aspergillus, wie *Aspergillus niger*,

Chaetomium, wie *Chaetomium globosum*,

30

Coniophora, wie *Coniophora puetana*,

Lentinus, wie *Lentinus tigrinus*,

Penicillium, wie *Penicillium glaucum*,

Polyporus, wie *Polyporus versicolor*,
Aureobasidium, wie *Aureobasidium pullulans*,
Sclerophoma, wie *Sclerophoma pityophila*,
Trichoderma, wie *Trichoderma viride*,
5 Escherichia, wie *Escherichia coli*,
Pseudomonas, wie *Pseudomonas aeruginosa*,
Staphylococcus, wie *Staphylococcus aureus*.

10 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

15 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, 20 Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie 25 Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diato- 30

meenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminium-oxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen 5 sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-ester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in 10 Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive 15 können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden. 20

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %. 25

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit 30 der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

5 Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

15 Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fenthydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfarnid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-

20 Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxy, Furametylpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadintriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isoaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

30 Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,
Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pima-
ricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamo-
carb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos,
5 Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,
Quinconazol, Quintozan (PCNB), Quinoxifen
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnafen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,
Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl,
10 Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol,
Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,
Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
Dagger G, OK-8705, OK-8801,
15 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-
triazol-1-ethanol,
20 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
(E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
25 1-[(Diiodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
30 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,

2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
2-(2,3,3-Triod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)- α -D-glucopyranosyl]-amino]-4-
5 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
2-Aminobutan,
2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
10 2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
15 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
20 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
25 Methantetrathiol-Natriumsalz,
Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
30 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
5 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinylloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
10 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,
4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorophenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

15 Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,
Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

20 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb,
Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin,
Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,
Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis,
Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb,
Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin,
25 Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin,
Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,
Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap,
Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron,
30 Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-
Resmethrin, Cispermethrin, Clopythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine,
Cyanophos, Cyclopene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin,
Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Disulfuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,
5 Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimes, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate,
10 Fubfenprox, Furathiocarb,
Granuloseviren
Halofenozone, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene, Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin, Kermpolyederviren
15 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron
Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,
20 Naled, Nitropyram, Nithiazine, Novaluron
Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M
Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiosfos, Prothoat,
25 Pyrimidifen, Pyriproxyfen,
Quinalphos, Ribavirin,
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos, Tau-fluvalinate, Tebufenozone, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron,
30 Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin,

Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon,
Triflumuron, Trimethacarb,
Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii
YI 5302, Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

5 (1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-
furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat
1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-
imin

10 2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
2-(Acetylxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
3-Methylphenyl-propylcarbamat

15 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
3(2H)-pyridazinon
4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-
pyridazinon

20 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
Bacillus thuringiensis strain EG-2348
Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-
ester

25 [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-
30 1-carboxamid
N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-

5 propoxy]-benzol

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

10 Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphäische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) sowie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

20 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubermittel und Granulat angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die 25 Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

30 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha.

Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.

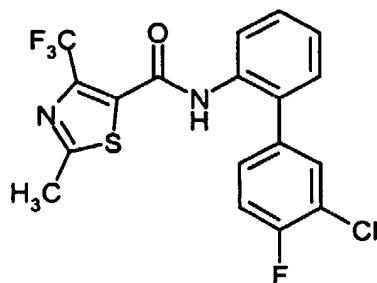
Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer

Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

5 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte
10 Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele
15 für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle,
20 Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus
25 *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR),
30 Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten

herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" 5 seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten 10 genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid 15 resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

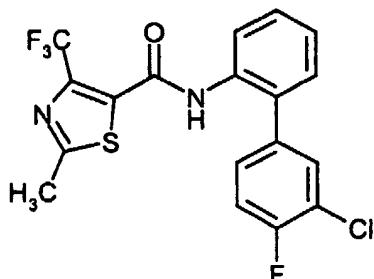
20 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text 25 speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Herstellungsbeispiele**Beispiel 1**5 **Verfahren a)**

0,29 g (1,3 mmol) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin und 0,36 g (1,56 mmol) 2-Methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid werden in 6 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,36 ml (2,6 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 60°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird aufkonzentriert und mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 0,52 g (95 % d. Th.) *N*-(3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 3,58.

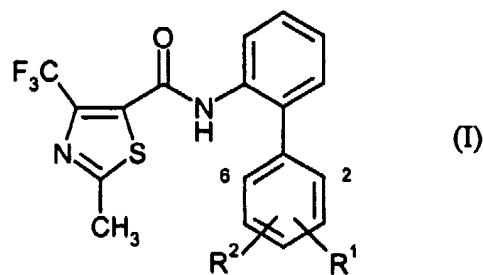
15

Beispiel 2Verfahren b)

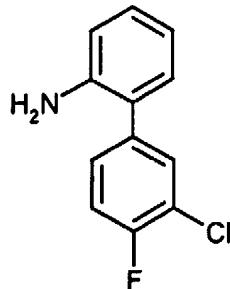
5 0,185 g (0,88 mmol) 4-Brom-2-chlor-1-fluorbenzol, 0,243 g (2,5 mmol) Kaliumacetat und 0,21 g (0,83 mmol) Pinacoldiboronsäureester werden in 8 ml Dimethylsulfoxid suspendiert und unter Argon mit einer katalytischen Menge (ca. 5 mol%) 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid versetzt. Die Reaktionslösung wird 2 Stunden auf 80 °C erhitzt, dann erfolgt die Zugabe von 0,33 g (0,8 mmol) *N*-(2-Iodphenyl)-2-methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid, 2,5 ml einer 2M Natriumcarbonatlösung, sowie einer weiteren katalytischen Menge an Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid. Für 16 h wird bei 80°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung in 50 ml Essigsäureethylester oder Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser (5-10 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Aktivkohle versetzt, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 0,18 g (54 % d. Th.) *N*-(3'-Clor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-2-methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 3,60.

20 Analog den Beispielen 1 und 2, sowie entsprechend den Angaben in den allgemeinen Beschreibungen der Verfahren a) und b), werden die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten.

**Tabelle 1**

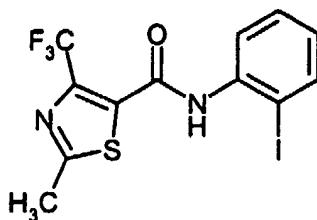
Bsp.	R ¹	R ²	logP	Fp./°C
3	3-CH=CH-CH=CH-4		4,6	
4	3-F	4-F	3,31	120-122
5	3-F	5-F	3,35	133-134
6	2-F	4-F	3,21	
7	3-F	4-Cl	3,61	139-141
8	3-Cl	4-Cl	3,89	
9	3-CF ₃	4-F	3,76	
10	3-CH ₃	4-Cl	4,03	
11	3-CF ₃	4-Cl	4,03	
12	3-CF ₃	4-CH ₃	4,03	
13	3-CF ₃	4-OCF ₃	4,08	
14	3-Cl	5-Cl	3,63	
15	3-F	4-OCF ₃	3,94	
16	2-CH ₃	4-Cl	4,23	
17	2-Cl	4-Cl	3,86	
18	3-Cl	4-CH ₃		
19	2-F	4-Cl	3,52	
20	3-F	5-Cl	3,67	
21	2-F	4-Br	3,63	
22	3-F	4-Br	3,68	
23	3-Cl	4-Br	3,98	
24	2-F	4-I	3,76	
25	3-F	4-CF ₃	3,75	

Herstellung eines Vorproduktes der Formel (III)**Beispiel (III-1)**

5

38,8 g (223 mmol) 3-Chlor-4-fluorphenylboronsäure, 40,6 g (186 mmol) 2-Iodanilin werden in 220 ml Toluol, 22 ml Ethanol und 45 ml einer 4 M Natriumhydrogencarbonatlösung unter Argon gelöst. Hierzu gibt man 4,3 g (4 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) lässt die Reaktionslösung 16 Stunden bei 80 °C unter Argon 10 röhren. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält 22,5 g (48 % d. Th.) 3'-Chlor-4'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin (Reinheit 15 88%) mit dem logP (pH2,3) = 3,01.

Herstellung der Vorprodukte der Formel (IV)**Beispiel (IV-1)**

10,2 g (46 mmol) 2-Iodanilin werden in 100 ml Acetonitril gelöst und mit 9,52 g (69 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach Zugabe von 10,7 g (46 mmol) 2-Methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carbonylchlorid in 10 ml Acetonitril wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Base abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und mittels Säulenchromatographie gereinigt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigsäureethylester (2:1) an Kieselgel chromatographiert.

10 Man erhält 15,7 g (83 % d. Th.) *N*-(2-Iodphenyl)-2-methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 2,81.

10

Beispiel (IV-2)

15 Analog Beispiel (IV-1) wurde auch *N*-(2-Bromphenyl)-2-methyl-4-(trifluormethyl)-1,3-thiazol-5-carboxamid mit dem logP (pH2,3) = 2,79 erhalten.

15

20 Die Bestimmung der in den voranstehenden Tabellen und Herstellungsbeispielen angegebenen logP-Werte erfolgt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

25 Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

25

30 Die Eichung erfolgt mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

30

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele**Beispiel A****5 Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inkuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70% im Gewächshaus aufgestellt.

20

7 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle A**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

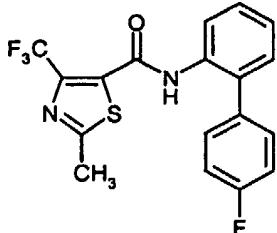
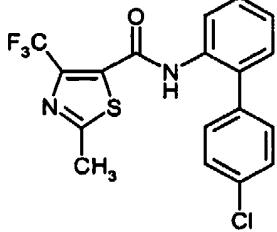
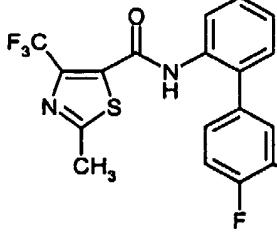
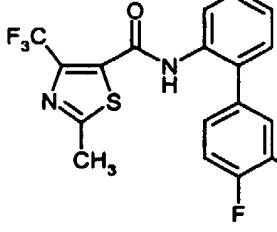
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
<u>Gemäß EP 0 545 099:</u>			
3.37		10	20
		10	30
<u>Erfindungsgemäß:</u>			
1		10	83
4		10	90

Tabelle A**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

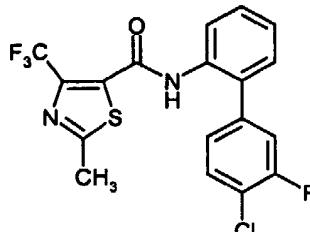
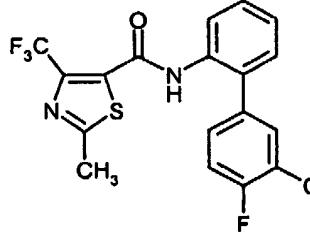
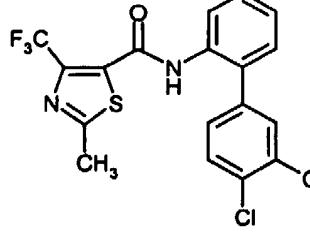
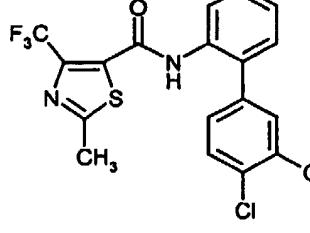
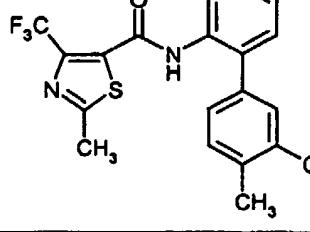
Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
7		10	95
9		10	90
10		10	98
11		10	100
12		10	100

Tabelle A**Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv**

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
13		10	85
17		10	90
19		10	81

Beispiel B**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
10 Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Ge-
wichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und
verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoff-
zubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des
Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des
Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inkuliert und verbleiben dann 1 Tag bei
ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen
Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

10 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein
Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad
von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Tabelle B:**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
<u>Gemäß EP 0 545 099:</u>			
3.37		10	32
		10	76
<u>Erfindungsgemäß:</u>			
1		10	100
4		10	100

Tabelle B:**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
5		10	94
6		10	99
7		10	100
10		10	100
11		10	100

Tabelle B:**Venturia - Test (Apfel) / protektiv**

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
14		10	100
18		10	100
19		10	100

Beispiel C**Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Ge-
wichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und
verdünnst das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

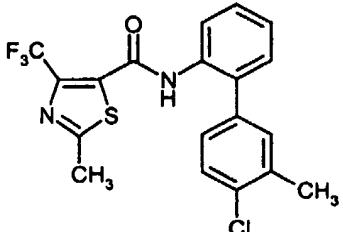
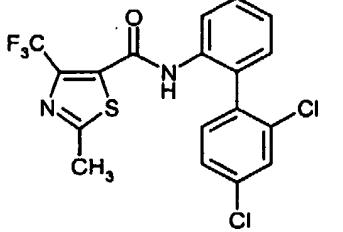
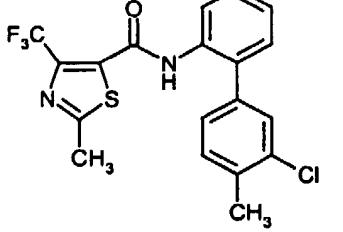
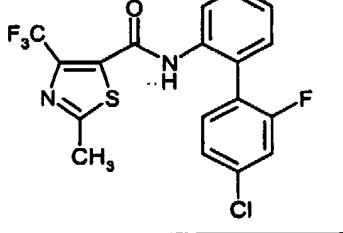
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoff-
zubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des
Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit *Botrytis cinerea* bewachsene
Agarstückchen aufgelegt. Die inkulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten
Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

20 2 Tage nach der Inkulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern
ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle
entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall
beobachtet wird.

Tabelle C**Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
<u>Gemäß EP 0 545 099:</u>			
3.37		100	50
		100	76
<u>Erfnungsgemäß:</u>			
1		100	82
7		100	92

Tabelle C**Botrytis - Test (Bohne) / protektiv**

Bsp.	Wirkstoff	Aufwandmenge an Wirkstoff in g/ha	% Wirkungsgrad
10		100	95
17		100	87
18		100	99
19		100	99

Beispiel D**In vitro-Test zur ED₅₀-Bestimmung bei Mikroorganismen**

5

In die Kavitäten von Mikrotiterplatten wird eine methanolische Lösung des zu prüfenden Wirkstoffs, versetzt mit dem Emulgator PS16, pipettiert. Nachdem das Lösungsmittel abgedampft ist, werden je Kavität 200 µl Potatoe-Dextrose-Medium hinzugefügt.

10

Das Medium wurde vorher mit einer geeigneten Konzentration von Sporen bzw. Mycel des zu prüfenden Pilzes versetzt.

Die resultierenden Konzentrationen des Wirkstoffs betragen 0.1, 1, 10 und 100 ppm.

15

Die resultierende Konzentration des Emulgators beträgt 300 ppm.

Die Platten werden anschließend 3-5 Tage auf einem Schüttler bei einer Temperatur von 22°C inkubiert bis in der unbehandelten Kontrolle ein ausreichendes Wachstum feststellbar ist.

20

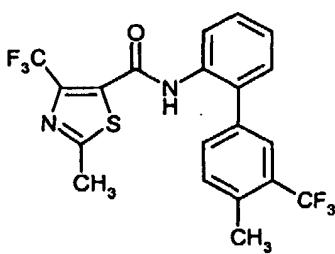
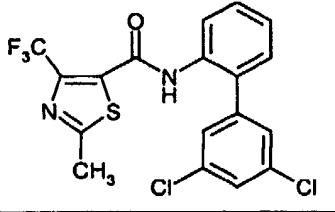
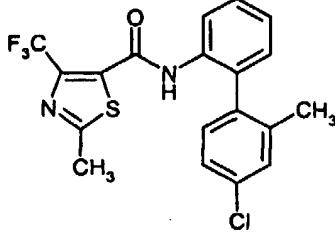
Die Auswertung erfolgt photometrisch bei einer Wellenlänge von 620 nm. Aus den Messdaten der verschiedenen Konzentrationen wird die Wirkstoffdosis, die zu einer 50%igen Hemmung des Pilzwachstums gegenüber der unbehandelten Kontrolle führt (ED₅₀), berechnet.

25

Tabelle D:**In vitro-Test zur ED₅₀-Bestimmung bei Mikroorganismen**

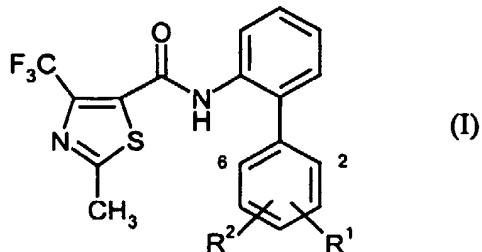
Bsp.	Wirkstoff	Mikroorganismus	ED ₅₀ -Wert
<u>Gemäß EP 0 545 099:</u>			
3.37		Rhizoctonia solani Septoria tritici	> 100 84,24
		Rhizoctonia solani Septoria tritici	> 100 > 100
<u>Erfindungsgemäß:</u>			
10		Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 < 0,1
11		Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 1,42

Tabelle D:**In vitro-Test zur ED₅₀-Bestimmung bei Mikroorganismen**

Bsp.	Wirkstoff	Mikroorganismus	ED ₅₀ -Wert
12		Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 3,16
14		Rhizoctonia solani Septoria tritici	< 0,1 0,32
16		Rhizoctonia solani Septoria tritici	0,45 0,89

Patentansprüche

1. Thiazolylcarboxanilide der Formel (I)



5 in welcher
 R¹ und R² unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl,
 C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl,
 C₃-C₆-Cycloalkyl, oder für C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogen-
 alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl mit
 10 jeweils 1 bis 5 Halogenatomen stehen,

15 R¹ und R² außerdem, wenn sie in ortho-Position zueinander stehen, gemein-
 sam für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes
 Alkenyen stehen.

15 2. Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

20 R¹ und R² unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro,
 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy,
 Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Cyclopropyl, Tri-
 fluormethyl, Trichlormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluor-
 methoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio,
 Difluorchlormethylthio oder Trifluormethylthio stehen,

25 R¹ und R² außerdem, wenn sie in ortho-Position zueinander stehen, gemein-
 sam für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substi-
 tuiertes Butadienylen stehen.

3. Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ und R² unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy stehen.

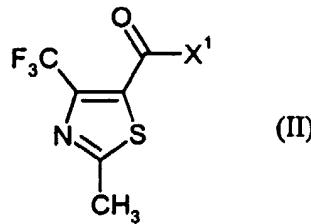
5 4. Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Fluor und R² für Chlor steht.

10 5. Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Fluor und R² für Fluor steht.

6. Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R¹ für Methyl oder Trifluormethyl steht.

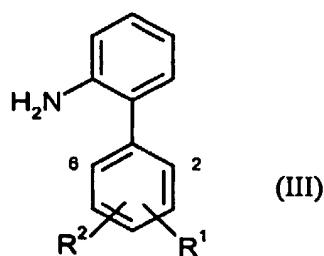
15 7. Verfahren zum Herstellen von Thiazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



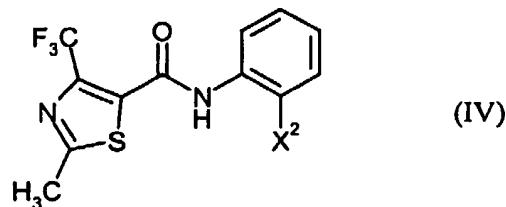
20 in welcher X¹ für Halogen steht,

mit Anilinderivaten der Formel (III)



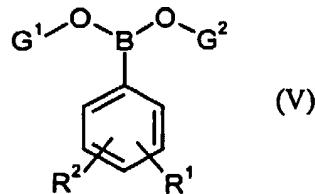
5 in welcher
 R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

b) Halogenthiazolcarboxanilide der Formel (IV)



10 in welcher
 X² für Brom oder Iod steht,

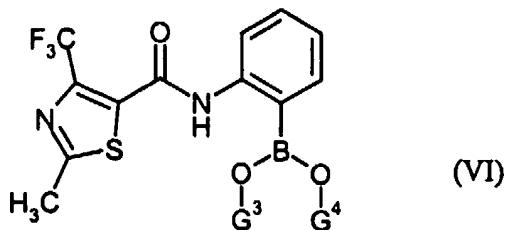
mit Boronsäurederivaten der Formel (V)



15 in welcher
 R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
 G¹ und G² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethyl-ethylen stehen,

20 in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt, oder

c) Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

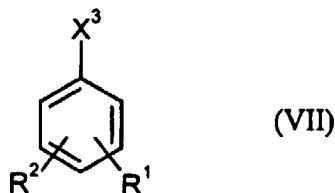


in welcher

G^3 und G^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethyl-
ethylen stehen,

5

mit Halogenbenzolderivaten der Formel (VII)



in welcher

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

10

X^3 für Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonyloxy steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

15

8. Mittel zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Thiazolylcarboxanilid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.

20

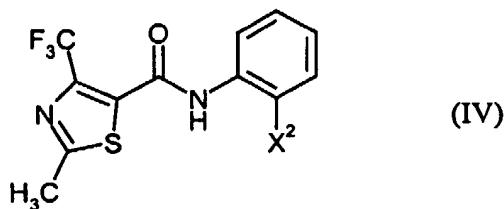
9. Verwendung von Thiazolylcarboxaniliden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen.

25

10. Verfahren zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum aus bringt.

11. Verfahren zum Herstellen von Mitteln zum Bekämpfen unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Thiazolylcarboxanilide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

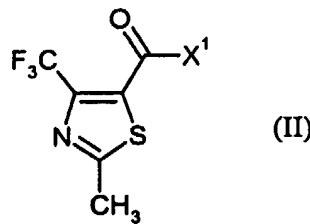
5 12. Halogenthiazolcarboxanilide der Formel (IV)



10 in welcher
 X^2 für Brom oder Iod steht.

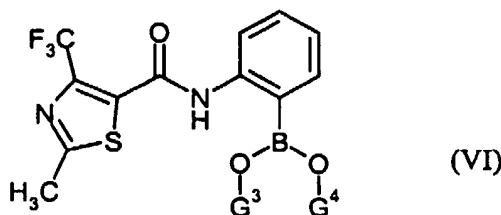
13. Verfahren zum Herstellen von Halogenthiazolcarboxanilide der Formel (IV) gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man

15 d) Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher
 X^1 für Halogen steht,
 mit 2-Bromanilin oder 2-Iodanilin umgesetzt.

20 14. Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)

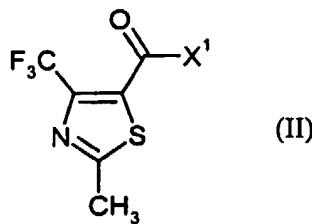


in welcher
 G^3 und G^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen
 stehen.

5

15. Verfahren zum Herstellen von Thiazolcarboxanilid-Boronsäure-Derivaten der Formel (VI) gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man

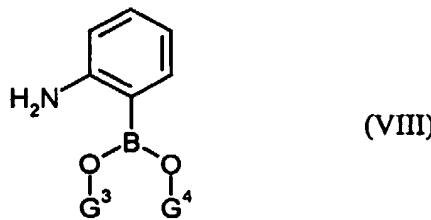
e) Thiazolcarbonsäurehalogenide der Formel (II)



10

in welcher
 X^1 für Halogen steht,

mit Anilinboronsäurederivaten der Formel (VIII)



15

in welcher
 G^3 und G^4 die in Anspruch 14 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in
 20 Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00588A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D277/56 A01N43/78 C07F5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07D A01N C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02 08197 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 31 January 2002 (2002-01-31) the whole document, in particular page 37, schema, and claims 4, 9 and 10 ---	12-15
A	EP 0 545 099 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application the whole document, in particular page 18, Nr. 3.36 and 3.37, and claim 4 ---	1,8-10
A	EP 0 371 950 A (MONSANTO COMPANY) 6 June 1990 (1990-06-06) the whole document ---	1,8-10 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2003

Date of mailing of the international search report

08/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Allard, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00588

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CAPLUS 'Online' CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 1995:784957 XP002238293 RN 167548-91-6 & JP 07 145156 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 6 June 1995 (1995-06-06) -----	1,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 03/00588

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

Although Claims 9 and 10 relate to a method for the treatment of the human or animal body, the search was carried out on the basis of the alleged effects of the compound or composition.
2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application no
PCT/EP 03/00588

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0208197	A	31-01-2002	DE 10122447 A1 AU 7848001 A WO 0208197 A1	18-04-2002 05-02-2002 31-01-2002
EP 545099	A	09-06-1993	AT 149487 T AU 656243 B2 AU 2855492 A CA 2081935 A1 CZ 9203448 A3 CZ 289478 B6 DE 59208113 D1 DK 545099 T3 EP 0545099 A2 ES 2098421 T3 GR 3023336 T3 HU 62861 A2 IL 103614 A JP 3202079 B2 JP 5221994 A JP 2001253802 A JP 2001316210 A KR 267518 B1 NZ 245194 A PL 296677 A1 SK 344892 A3 US 5480897 A US 5556988 A US 5589493 A US 5330995 A ZA 9208977 A	15-03-1997 27-01-1995 27-05-1993 23-05-1993 13-10-1993 16-01-2002 10-04-1997 24-03-1997 09-06-1993 01-05-1997 29-08-1997 28-06-1993 24-09-1998 27-08-2001 31-08-1993 18-09-2001 13-11-2001 16-10-2000 27-02-1996 18-10-1993 08-03-1995 02-01-1996 17-09-1996 31-12-1996 19-07-1994 19-05-1994
EP 371950	A	06-06-1990	US 5045554 A AT 116973 T AU 616579 B2 AU 4559489 A BR 8906011 A CA 2004013 A1 CN 1043127 A , B DD 289695 A5 DE 68920556 D1 DE 68920556 T2 DK 598589 A EP 0371950 A2 ES 2017611 T3 HU 52079 A2 IL 92482 A IN 170285 A1 JP 1728467 C JP 2184680 A JP 4015228 B KR 9201764 B1 MX 164509 B NO 894738 A NZ 231552 A PL 159541 B1 PT 92419 A , B RO 106740 B1 SU 1831284 A3	03-09-1991 15-01-1995 31-10-1991 07-06-1990 19-06-1990 29-05-1990 20-06-1990 08-05-1991 23-02-1995 22-06-1995 30-05-1990 06-06-1990 01-05-1995 28-06-1990 13-05-1993 07-03-1992 19-01-1993 19-07-1990 17-03-1992 02-03-1992 21-08-1992 30-05-1990 21-12-1990 31-12-1992 31-05-1990 30-06-1993 30-07-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00588

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 371950	A		RU 2002418 C1 TR 24136 A YU 225089 A1 ZA 8909072 A BG 60369 B2 ZW 15789 A1	15-11-1993 04-04-1991 30-04-1991 28-11-1990 14-10-1994 18-04-1990
JP 7145156	A	06-06-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 03/00588

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D277/56 A01N43/78 C07F5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D A01N C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 08197 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 31. Januar 2002 (2002-01-31) das ganze Dokument, insbesondere Seite 37, Schema, sowie Ansprüche 4, 9 und 10 ---	12-15
A	EP 0 545 099 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 9. Juni 1993 (1993-06-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument, insbesondere Seite 18, Nr. 3.36 und 3.37, sowie Anspruch 4 ---	1,8-10
A	EP 0 371 950 A (MONSANTO COMPANY) 6. Juni 1990 (1990-06-06) das ganze Dokument ---	1,8-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

*'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

14. April 2003

08/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Allard, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/00588

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beiracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 1995:784957 XP002238293 RN 167548-91-6 & JP 07 145156 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 6. Juni 1995 (1995-06-06) -----	1,8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intell. Aktenzeichen
PCT/EP 03/00588

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
Obwohl die Ansprüche 9 und 10 sich auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen/tierischen Körpers beziehen, wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Verbindung/Zusammensetzung.
2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle Internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese Internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser Internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der Internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Aktenzeichen
PCT/E 03/00588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0208197	A	31-01-2002	DE	10122447 A1		18-04-2002
			AU	7848001 A		05-02-2002
			WO	0208197 A1		31-01-2002
EP 545099	A	09-06-1993	AT	149487 T		15-03-1997
			AU	656243 B2		27-01-1995
			AU	2855492 A		27-05-1993
			CA	2081935 A1		23-05-1993
			CZ	9203448 A3		13-10-1993
			CZ	289478 B6		16-01-2002
			DE	59208113 D1		10-04-1997
			DK	545099 T3		24-03-1997
			EP	0545099 A2		09-06-1993
			ES	2098421 T3		01-05-1997
			GR	3023336 T3		29-08-1997
			HU	62861 A2		28-06-1993
			IL	103614 A		24-09-1998
			JP	3202079 B2		27-08-2001
			JP	5221994 A		31-08-1993
			JP	2001253802 A		18-09-2001
			JP	2001316210 A		13-11-2001
			KR	267518 B1		16-10-2000
			NZ	245194 A		27-02-1996
			PL	296677 A1		18-10-1993
			SK	344892 A3		08-03-1995
			US	5480897 A		02-01-1996
			US	5556988 A		17-09-1996
			US	5589493 A		31-12-1996
			US	5330995 A		19-07-1994
			ZA	9208977 A		19-05-1994
EP 371950	A	06-06-1990	US	5045554 A		03-09-1991
			AT	116973 T		15-01-1995
			AU	616579 B2		31-10-1991
			AU	4559489 A		07-06-1990
			BR	8906011 A		19-06-1990
			CA	2004013 A1		29-05-1990
			CN	1043127 A , B		20-06-1990
			DD	289695 A5		08-05-1991
			DE	68920556 D1		23-02-1995
			DE	68920556 T2		22-06-1995
			DK	598589 A		30-05-1990
			EP	0371950 A2		06-06-1990
			ES	2017611 T3		01-05-1995
			HU	52079 A2		28-06-1990
			IL	92482 A		13-05-1993
			IN	170285 A1		07-03-1992
			JP	1728467 C		19-01-1993
			JP	2184680 A		19-07-1990
			JP	4015228 B		17-03-1992
			KR	9201764 B1		02-03-1992
			MX	164509 B		21-08-1992
			NO	894738 A		30-05-1990
			NZ	231552 A		21-12-1990
			PL	159541 B1		31-12-1992
			PT	92419 A , B		31-05-1990
			RO	106740 B1		30-06-1993
			SU	1831284 A3		30-07-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio
Aktenzeichen
PCT/EP 03/00588

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 371950	A	RU	2002418 C1	15-11-1993
		TR	24136 A	04-04-1991
		YU	225089 A1	30-04-1991
		ZA	8909072 A	28-11-1990
		BG	60369 B2	14-10-1994
		ZW	15789 A1	18-04-1990
JP 7145156	A	06-06-1995	KEINE	